

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application: 2002年 8月30日

出願番号

Application Number: 特願2002-255766

[ST.10/C]:

[JP2002-255766]

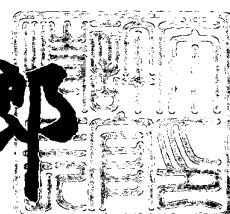
出願人

Applicant(s): 理学電機株式会社

2003年 6月25日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3050154

【書類名】 特許願
【整理番号】 1832
【提出日】 平成14年 8月30日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G01N 23/20

【発明者】
【住所又は居所】 東京都昭島市松原町3丁目9番12号 理学電機株式会社
社内
【氏名】 横山 亮一

【発明者】
【住所又は居所】 東京都昭島市松原町3丁目9番12号 理学電機株式会社
社内
【氏名】 遠藤 上久

【特許出願人】
【識別番号】 000250339
【氏名又は名称】 理学電機株式会社

【代理人】
【識別番号】 100091421

【弁理士】
【氏名又は名称】 鈴木 利之
【電話番号】 03-3567-4315

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 065630
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 X線回折による応力測定法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 次の各段階を備える、X線回折による応力測定法。

- (a) 測定試料として正方晶系の多結晶体のc軸配向試料を準備する段階。
- (b) 試料座標系として、試料表面に垂直な座標軸P3と、試料表面内において直交する二つの座標軸P1とP2とを定めて、座標軸P1とP3とを含む平面内に、X線源とX線検出器とを含むX線光学系を配置する段階。
- (c) 測定試料のひとつのミラー指數(h k l)を選定して、そのミラー指數の結晶面の法線(試料表面の法線から角度φだけ傾斜している)を中心として、当該ミラー指數(h k l)の結晶面からの回折X線が検出できるような回折角度θ₀(無歪状態の回折角度)となるように前記X線光学系のX線源とX線検出器とを配置する段階。
- (d) 測定試料にX線を照射してそこからの回折X線をX線検出器で検出し、X線光学系を調整することで回折X線の強度が最大となるような回折角度θを見つけて、これを測定値とする段階。
- (e) 無歪状態の回折角度θ₀と測定した回折角度θとを用いて歪を求める段階。
- (f) 測定試料の別のミラー指數(h k l)を選定して、前記(c)乃至(e)の段階を繰り返して、そのミラー指數(h k l)について歪を求める段階。
- (g) 座標軸P1とP3とを含む平面を座標軸P3の回りに角度φ=45°だけ回転させた平面内に、X線源とX線検出器とを含むX線光学系を配置する段階。
- (h) 前記(c)乃至(f)の段階を繰り返す段階。
- (i) 座標軸P1とP3とを含む平面を座標軸P3の回りに角度φ=90°だけ回転させた平面内に、X線源とX線検出器とを含むX線光学系を配置する段階。
- (j) 前記(c)乃至(f)の段階を繰り返す段階。
- (k) 平面応力状態と4/mmの対称性とを条件として求めた応力計算の数式に基づいて、前記(f)の段階で求めた歪ε(φ=0°)と、前記(h)の段階で求めた歪ε(φ=45°)と、前記(j)の段階で求めた歪ε(φ=90°)と、

$\sin^2 \phi$ とをもとにして、座標軸 P 1 の方向の応力 σ_{11} と、座標軸 P 2 の方向の応力 σ_{22} と、座標軸 P 1 と P 2 の間の剪断応力 σ_{12} とを求める段階。

【請求項 2】 次の各段階を備える、X線回折による応力測定法。

(a) 測定試料として正方晶系の多結晶体の c 軸配向試料を準備する段階。

(b) 試料座標系として、試料表面に垂直な座標軸 P 3 と、試料表面内において直交する二つの座標軸 P 1 と P 2 とを定めて、座標軸 P 3 とを含む任意の平面内に、X線源とX線検出器とを含むX線光学系を配置する段階。

(c) 測定試料のひとつのミラー指数 ($h k l$) を選定して、そのミラー指数の結晶面の法線（試料表面の法線から角度 ϕ だけ傾斜している）を中心として、当該ミラー指数 ($h k l$) の結晶面からの回折X線が検出できるような回折角度 θ_0 (無歪状態の回折角度) となるように前記X線光学系のX線源とX線検出器とを配置する段階。

(d) 測定試料にX線を照射してそこからの回折X線をX線検出器で検出し、X線光学系を調整することで回折X線の強度が最大となるような回折角度 θ を見つけて、これを測定値とする段階。

(e) 無歪状態の回折角度 θ_0 と測定した回折角度 θ とを用いて歪を求める段階。

(f) 測定試料の別のミラー指数 ($h k l$) を選定して、前記 (c) 乃至 (e) の段階を繰り返して、そのミラー指数 ($h k l$) について歪を求める段階。

(g) 等 2 軸応力状態を条件として求めた応力計算の数式に基づいて、前記 (f) の段階で求めた歪 ϵ と、 $\sin^2 \phi$ とをもとにして、試料表面内の平面応力 σ を求める段階。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明はX線回折による応力測定法に関し、特に、正方晶系の多結晶体試料の c 軸配向試料の応力測定法に関する。

【0002】

【従来の技術】

X線回折による応力測定法は、一般に、 $\sin^2 \phi$ 法が使われている。この $\sin^2 \phi$ 法は、四つの条件、すなわち、(1) 結晶粒が小さいこと、(2) 強優先方位を有しないこと、(3) X線侵入深さ内で平面応力状態にあること、(4) 深さ方向に対して応力勾配が存在しないこと、を測定条件としている。

【0003】

特定の結晶軸が特定の方向に配向している（このような配向を纖維配向という）ような多結晶体試料について、従来の $\sin^2 \phi$ 法を用いて応力測定をすると、上述の（2）の条件すなわち強優先配向を有しないこと、を満足していない。したがって、纖維配向試料に対して $\sin^2 \phi$ 法で応力測定をすることは、近似値を測定していたに過ぎないことになる。

【0004】

ところで、このような纖維配向試料に対しては、従来の $\sin^2 \phi$ 法よりも精密な測定法が開発されている。現在までに、立方晶系や六方晶系の多結晶体の纖維配向試料に対しては、従来の $\sin^2 \phi$ 法よりも精密な測定法が開発されている。例えば、立方晶系については、田中啓介、石原啓策、井上馨、「材料」, Vol.45, No. 8, pp.945-950, 1996が、立方晶系の多結晶体の[111] 纖維配向（試料表面に対して[111] が垂直）について、応力測定法の計算式を開示している。また、Tanaka, K., Akiniwa, Y., Ito, T., Inoue, K., JSME International Journal, Series A, Vol.42, No.2, p.224-234, 1998は、立方晶系の多結晶体の<111>, <100>, <110> 纖維配向について、応力測定法の計算式を開示している。さらに、六方晶系については、Tanaka, K., Akiniwa, Y., JSME International Journal, Series A, Vol.41, No.2, p.287-289, 1998が、六方晶系の多結晶体の[001] 纖維配向について、応力測定法の計算式（等2軸応力状態のみ）を開示している。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、正方晶系の多結晶体の纖維配向試料（この場合、正方晶のc軸が試料表面に垂直となり、c軸配向試料となる）については、従来の $\sin^2 \phi$ 法よりも精密な応力測定法が開発されていなかった。正方晶系の多結晶体のc軸配向

試料についての応力測定は、例えば半導体業界で強い要望があり、P Z Tなどの正方晶系試料ではc軸配向試料が多く存在していて、その応力測定法が望まれている。

【0006】

この発明の目的は、正方晶系の多結晶体のc軸配向試料について、従来の $\sin^2\phi$ 法よりも精密な応力測定法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

第1の発明は、平面応力状態を仮定して、正方晶系の多結晶体のc軸配向試料の応力をX線回折により測定するものである。正方晶系のうち、ラウエ対称が4/mmのものだけが測定対象となる。この発明は、次の各段階を有する。(a) 測定試料として正方晶系の多結晶体のc軸配向試料を準備する段階。(b) 試料座標系として、試料表面に垂直な座標軸P3と、試料表面内において直交する二つの座標軸P1とP2とを定めて、座標軸P1とP3とを含む平面内に、X線源とX線検出器とを含むX線光学系を配置する段階。(c) 測定試料のひとつのミラー指数(h k l)を選定して、そのミラー指数の結晶面の法線(試料表面の法線から角度 ϕ だけ傾斜している)を中心として、当該ミラー指数(h k l)の結晶面からの回折X線が検出できるような回折角度 θ_0 (無歪状態の回折角度)となるように前記X線光学系のX線源とX線検出器とを配置する段階。(d) 測定試料にX線を照射してそこからの回折X線をX線検出器で検出し、X線光学系を調整することで回折X線の強度が最大となるような回折角度 θ を見つけて、これを測定値とする段階。(e) 無歪状態の回折角度 θ_0 と測定した回折角度 θ とを用いて歪を求める段階。(f) 測定試料の別のミラー指数(h k l)を選定して、前記(c)乃至(e)の段階を繰り返して、そのミラー指数(h k l)について歪を求める段階。(g) 座標軸P1とP3とを含む平面を座標軸P3の回りに角度 $\phi = 45^\circ$ だけ回転させた平面内に、X線源とX線検出器とを含むX線光学系を配置する段階。(h) 前記(c)乃至(f)の段階を繰り返す段階。(i) 座標軸P1とP3とを含む平面を座標軸P3の回りに角度 $\phi = 90^\circ$ だけ回転させた平面内に、X線源とX線検出器とを含むX線光学系を配置する段階。(j) 前

記(c)乃至(f)の段階を繰り返す段階。(k)平面応力状態と $4/mmm$ の対称性とを条件として求めた応力計算の数式に基づいて、前記(f)の段階で求めた歪 ϵ ($\phi = 0^\circ$)と、前記(h)の段階で求めた歪 ϵ ($\phi = 45^\circ$)と、前記(j)の段階で求めた歪 ϵ ($\phi = 90^\circ$)と、 $\sin^2 \phi$ とをもとにして、座標軸P1の方向の応力 σ_{11} と、座標軸P2の方向の応力 σ_{22} と、座標軸P1とP2の間の剪断応力 σ_{12} とを求める段階。

【0008】

第2の発明は、等2軸応力状態を仮定して、正方晶系の多結晶体のc軸配向試料の応力をX線回折により測定するものである。ラウエ対称が $4/mmm$ のものと $4/m$ のものの両方が測定対象となる。この発明は、次の各段階を有する。(a)測定試料として正方晶系の多結晶体のc軸配向試料を準備する段階。(b)試料座標系として、試料表面に垂直な座標軸P3と、試料表面内において直交する二つの座標軸P1とP2とを定めて、座標軸P3とを含む任意の平面内に、X線源とX線検出器とを含むX線光学系を配置する段階。(c)測定試料のひとつのミラー指数($h k l$)を選定して、そのミラー指数の結晶面の法線(試料表面の法線から角度 ϕ だけ傾斜している)を中心として、当該ミラー指数($h k l$)の結晶面からの回折X線が検出できるような回折角度 θ_0 (無歪状態の回折角度)となるように前記X線光学系のX線源とX線検出器とを配置する段階。(d)測定試料にX線を照射してそこからの回折X線をX線検出器で検出し、X線光学系を調整することで回折X線の強度が最大となるような回折角度 θ を見つけて、これを測定値とする段階。(e)無歪状態の回折角度 θ_0 と測定した回折角度 θ とを用いて歪を求める段階。(f)測定試料の別のミラー指数($h k l$)を選定して、前記(c)乃至(e)の段階を繰り返して、そのミラー指数($h k l$)について歪を求める段階。(g)等2軸応力状態を条件として求めた応力計算の数式に基づいて、前記(f)の段階で求めた歪 ϵ と、 $\sin^2 \phi$ とをもとにして、試料表面内の平面応力 σ を求める段階。

【0009】

ラウエ対称が $4/mmm$ に属する正方晶系の例としては、BaTiO₃, CuGaS₂, MgF₂, PbTiO₃, Mn₃O₄, MnF₂, MnO₂, TiO₂, YVO₄が

ある。また、ラウエ対称が $4/m$ に属する正方晶系の代表例としては、 PbMoO_4 、 CaWO_4 がある。

【0010】

【発明の実施の形態】

図1は、正方晶系の多結晶体のc軸配向試料を説明する斜視図である。試料10の表面付近に存在する多数の結晶粒の大部分は、その正方晶のc軸が試料表面に対して垂直になっている。そして、正方晶の結晶軸の残りの二つの軸（これらは等価なので、どちらもa軸とする）は試料表面に平行な平面内に存在する。c軸配向試料の場合、二つのa軸の向きは一般にランダムであり、いろいろな向きの結晶粒が混在している。このようなc軸配向試料が本件発明の測定対象である。

【0011】

まず、図2に示した数式を参照して、X線回折による応力測定の原理を簡単に説明する。式(1)はX線の回折条件を表すプラッグの式である。波長 λ （測定に使用するX線の波長）が一定であることを前提にして、式(1)の両辺を全微分して、これを変形すると、式(2)が成立する。一方、歪 ε は式(3)で定義される。無歪状態の結晶面のプラッグの回折角を θ_0 とすると、式(2)と(3)から、式(4)が成立する。すなわち、無歪状態のプラッグの回折角 θ_0 が分かっていれば、X線回折測定によって回折角 θ を測定することにより、歪 ε を求めることができる。このような原理と、それに基づく従来の $\sin^2\phi$ 法は、例えば、高良和武編、実験物理学講座20、X線回折、共立出版、1988年、p.571-575、「16・2 X線応力測定の原理」に詳しく記載されている。

【0012】

次に、直交する三つの座標軸を有する結晶系（正方晶、立方晶など）の多結晶体からなる纖維配向試料の応力測定法の一般論を説明する。

【0013】

図3は、応力測定の計算方法を説明するのに使用する三つの座標系を示す斜視図である。表面が平坦な試料10に対して、試料座標系P、結晶座標系X、実験室座標系L、の三つの3次元直交座標系を考える。

【0014】

試料座標系 P は、試料上に固定した 3 次元直交座標系であり、試料の表面内において、直交する二つの座標軸 P₁, P₂ を定め、試料表面に垂直になるように試料座標系 P は観測者にとって目に見える座標系であり、観測者にとっての基準座標となる。試料に負荷された応力は、この試料座標系で求めることになる。

【0015】

結晶座標系 X は、回折に寄与する結晶面が属している結晶粒（試料表面付近にあるもの）の結晶軸を表す 3 次元直交座標系である。試料としては、纖維配向した多結晶体試料を考えているので、試料に含まれるどの結晶粒も、その特定の結晶軸（この場合、座標軸 X₃）が試料表面に垂直になっている。その他の二つの軸（この場合、座標軸 X₁, X₂）が試料の表面内に存在する。この結晶座標系 X は観測者にとって目に見えないものであり、座標軸 X₁, X₂ はいろいろな方向を向いている可能である。結晶座標系 X は、試料座標系 P を座標軸 P₃ の回りに、P₃ の原点から P₃ の正方向を見た状態で、反時計回りに β 回転させたものである。当然ながら、P₃ と X₃ は一致している。

【0016】

実験室座標系 L は、X 線回折測定をするときの X 線光学系を基準にした座標系である。実験室座標系 L は、試料座標系 P を、座標軸 P₃ の回りに、P₃ の原点から P₃ の正方向を見た状態で、時計回りに ϕ だけ回転させ、かつ、そのときの P₂ (図 3 の L₂ の位置にある) の回りに P₃ と P₁ を角度 ψ (プサイ) だけ回転させたものである。L₃ の方向が、回折に寄与する結晶面の法線の方向である。この実験室座標系 L は、回折角を測定する（すなわち、歪を測定する）座標系である。

【0017】

各座標系における弾性コンプライアンス定数 S, 応力 σ , 歪 ε は、図 5 に示すような記号表記とする。ここで、歪 ε_{ij} ($i, j = 1, 2, 3$) と応力 σ_{ij} ($i, j = 1, 2, 3$) は 3×3 の行列である。また、弾性コンプライアンス定数 S_{ijkl} ($i, j, k, l = 1, 2, 3$) はテンソル表記である。

【0018】

ところで、弾性コンプライアンス定数のテンソル表記 S_{ijkl} ($i,j,k,l=1,2,3$) と、 6×6 の行列のマトリックス表記 S_{pq} ($p,q=1,2,3,4,5,6$) の間には、図6に示すような関係がある。例えば、 S_{1213} は S_{65} の4分の1に等しい。

【0019】

三つの座標系の間の変換行列 π , ω , γ を図4のように定義すると、これらの式は変換行列は、図7の式(5)～(7)のように表すことができる。これらの式は、座標軸1の回りに角度 δ だけ回転する回転行列 $R_1(\delta)$ と、座標軸2の回りに角度 δ だけ回転する回転行列 $R_2(\delta)$ と、座標軸3の回りに角度 δ だけ回転する回転行列 $R_3(\delta)$ とを用いて表現しているが、 $R_1 \sim R_3$ の回転行列の形は、図7の式(8)～(10)に示した通りである。

【0020】

一方で、歪 ε と応力 σ の間には、図7の式(11)～(13)のような関係が成立する。そして、式(11)～(13)から、式(14)が成立する。この式(14)は、実験室座標系での歪 ε_{33}^L (測定できるもの) が、結晶座標系での弾性コンプライアンス定数 S と、試料座標系での負荷応力 σ と、変換行列とにより表現されている。

【0021】

以上が、纖維配向した試料の応力測定法の一般論である。ここまで的话は、従来技術として引用した上述の Tanaka, K., Akiniwa, Y., Ito, T., Inoue, K., J SME International Journal, Series A, Vol.42, No.2, p.224-234, 1998にも記載されている。

【0022】

次に、正方晶系に特有の内容、すなわち本件発明に特徴的な事項、を説明する。正方晶系は、その対称性によって2種類に分類でき、ラウエ対称(すなわち、逆格子空間の対称性)が4/mmmに属するものと、4/mに属するものとに分類できる。前者はc軸回りの4回対称と3個のミラー対称とを含んでおり、対称性が高い。後者は、c軸回りの4回対称と1個のミラー対称を含んでおり、対称性が低いものである。結晶の対称性については、例えば、X線結晶解析の手引

き（応用物理学選書），桜井敏雄，裳華房，1983，p.53に記載されている。

【0023】

$4/m\bar{m}\bar{m}$ に属する正方晶系の单結晶弹性コンプライアンス定数 S は図 8 の式(15)のように表現でき，一方， $4/m$ に属する正方晶系の单結晶弹性コンプライアンス定数 S は図 8 の式(16)のように表現できる。

【0024】

次に，このような正方晶系に対して，2種類の応力状態を仮定して，それぞれの応力状態について，X線回折による応力測定が可能かどうか（すなわち，測定の値としての歪 ε と，測定条件としての ϕ 等との関係から，応力を実験的に求めることができるかどうか）を検証する。

【0025】

まず，「等2軸応力状態」を仮定する。これは，図 9 の式(17)と(18)が成立するような応力状態である。すなわち，試料座標系 P において，座標軸 P_1 方向の応力 σ_{11} と座標軸 P_2 方向の応力 σ_{12} とが等しく（等応力である），座標軸 P_1 と P_2 の間の剪断応力 σ_{12} がゼロの状態である。試料表面に垂直な方向（座標軸 P_3 の方向）には応力は作用していないから（なぜなら，試料表面は自由表面であるから）， σ_{13} ， σ_{23} ， σ_{33} はゼロである。このような応力条件に基づいて，図 8 の式(15)の弾性コンプライアンス定数を図 7 の式(14)に代入すると，図 9 の式(19)が成立する。また，同じ応力条件に基づいて，図 8 の式(16)，図 9 の式(19)が成立する。また，同じ応力条件に基づいて，図 8 の式(16)の弾性コンプライアンス定数を図 7 の式(14)に代入しても，同様に，図 9 の式(19)が成立する。

【0026】

以上のことから，等2軸応力状態では， $4/m\bar{m}\bar{m}$ に属する正方晶系でも， $4/m$ に属する正方晶系でも，図 9 の式(19)に基づいて応力を測定することが可能である。すなわち，X線回折で求めた歪 ε_{33}^L と， $\sin^2 \phi$ をグラフ上にプロットすると，これがほぼ直線関係になり，その傾きを求めることができる。その傾きと，結晶の弾性コンプライアンス定数 S_{11} ， S_{12} ， S_{13} を用いて，応力 σ を計算することができる。

【0027】

ところで、正方晶系のc軸配向試料は、一般的には、等2軸応力状態（特殊な応力状態）ではなくて、後述する平面応力状態になっていると考えられる。したがって、図9の式(19)に基づいてうまく応力測定ができない（上述のグラフが直線関係にない）場合には、以下に述べるように、より一般的な平面応力状態を仮定して、応力を求める必要がある。

【0028】

そこで、次に、「平面応力状態」を仮定する。これは、図9の式(20)が成立するような応力状態である。すなわち、試料座標系Pにおいて、座標軸P1方向の応力 σ_{11} と座標軸P2方向の応力 σ_{22} とが異なっており（非等応力である）、座標軸P1とP2の間の剪断応力 σ_{12} が存在する。試料表面に垂直な方向（座標軸P3の方向）には応力は作用していないから（試料表面は自由表面であるから）、 σ_{13} , σ_{23} , σ_{33} はゼロである。このような応力条件の場合、ラウエ対称が $4/\text{mmm}$ に属する正方晶系と、 $4/m$ に属する正方晶系とでは、計算結果が異なつてく。結論を述べると、 $4/\text{mmm}$ に属する正方晶系については、以下に述べるように、計算結果をうまくまとめることができて、応力測定が可能な数式になる。一方、 $4/m$ に属する正方晶系については、現在のところ、応力測定が可能となるよう、 $4/m$ に属する正方晶系は得られていない。したがって、本件発明によれば、「平面応力状態」（な数式は得られていない。）については、ラウエ対称が $4/\text{mmm}$ に属する正方晶試料表面の一般的な応力状態）については、ラウエ対称が $4/\text{mmm}$ に属する正方晶系についてのみ応力測定が可能になる。

【0029】

ラウエ対称が $4/\text{mmm}$ に属する正方晶系では、「平面応力状態」を表す図9の式(20)に基づいて、図8の式(15)の弾性コンプライアンス定数を図7の式(14)に代入して、さらに、 $\phi = 0^\circ$, 45° , 90° について結晶面歪 ε_{33}^L を求める。このままでは、応力測定が可能な数式にはなっていない。

【0030】

そこで、 $4/\text{mmm}$ の対称性を検討する。図15はラウエ対称が $4/\text{mmm}$ の正方晶系の対称性をc軸方向から見たものである。c軸方向から見た場合の対称性（本件発明に關係する対称性）は、c軸回りの4回の回転対称とひとつのミラー対称

との組み合わせでできている。今、 $\phi = 0^\circ$, 45° , 90° を図15に示すような位置にとる。 ϕ はX線光学系を設置する位置である。X線光学系を $\phi = 0^\circ$ の位置に設定したときは、 $\phi = 0^\circ$ の位置からみて角度 β だけ回転した地点（1の位置に設定したときは、 $\phi = 0^\circ$ の位置からみて角度 β だけ回転した地点）で表現されるような結晶座標系をもつ結晶粒群からの回折線が検出されたと仮定する。この場合、図15に示す（1）～（8）の8個の等価な結晶座標系をもつ結晶粒群からの回折線も同時に検出されることになる。したがって、検出された回折X線は、これらの8種類の等価な結晶座標系をもつ結晶粒群からの回折X線の平均値である。（1）～（8）のそれぞれの結晶座標系の、 $\phi = 0^\circ$ の位置に対する角度は、図16の一覧表の $\phi = 0^\circ$ の列に記載した通りである。

【0031】

そこで、図10の式(21)に戻ると、この数式は、 $\phi = 0^\circ$ において、ひとつ反射（結晶面）に対応する歪を示しているが、実際には、上述のような対称性に基づいて、異なる結晶粒から同時に測定される反射（結晶面）が8個存在することになる。したがって、式(21)の β のところには、図16の $\phi = 0^\circ$ のことになる。したがって、式(21)の β のところには、図16の $\phi = 0^\circ$ のところに記載されている8個の角度をそれぞれ代入して歪を求める必要があり、それを平均したものが、実際に測定される歪となる。このような平均値を計算すると、 $\sin 4\beta$ の項については相殺されてゼロとなり、 $\cos 4\beta$ の項については、そのまま $\cos 4\beta$ として残る。その計算結果が図12の式(24)である。この式(24)において、 $\varepsilon_{33}^L(0^\circ)$ の上に引いた横線は、上述の8種類の反射の「平均値」を意味している。

【0032】

同様にして、 $\phi = 90^\circ$ については、図16の $\phi = 90^\circ$ の列に記載されている8個の角度を図10の式(22)に代入して、その平均値をとり、図12の式(25)のようになる。

【0033】

また、 $\phi = 45^\circ$ については、図16の $\phi = 45^\circ$ の列に記載されている8個の角度を図11の式(23)に代入して、その平均値をとり、図13の式(26)のようになる。

【0034】

以上のようにして求めた三つの式 (24) ~ (26) を互いに組み合わせて変形すると、図 14 の式 (27) ~ (30) が得られる。ここで、式 (28) と (29) に出てくる V は、式 (30) に示すものである。

[0035]

これらの数式を用いると応力測定が可能になる。以下にその点を説明する。図 14 の式 (27)において、 $\phi = 0^\circ$ の位置に X 線光学系を設定して、回折線を検出可能な複数の ψ について（すなわち、複数のミラー指数について）、X 線回折角測定を実施して、各回折角 θ を測定する。それらの回折角 θ と無歪状態の回折角 θ_0 （既知）とから、各 ψ について、歪 ε を計算する。この歪 ε が $\varepsilon_{33}^L (0^\circ)$ の平均値に該当する。同様にして、 $\phi = 90^\circ$ においても同様の X 線回折測定を実施して、各 ψ について $\varepsilon_{33}^L (90^\circ)$ の平均値を求める。そして、これらをグラフ上にプロットする。すなわち、横軸に $\sin^2 \psi$ を、縦軸に F_1 （すなわち S_{11}, S_{12}, S_{13} とから、 $\sigma_{11} + \sigma_{22}$ の値が得られる。）をとる。

[0036]

同様にして、式(28)からは、横軸にV(式(34)を参照)を、縦軸にF₂(すなわち、 $\phi = 0^\circ$ のときの歪と、 $\phi = 90^\circ$ のときの歪の差)を計算して、それを2分の1にしたもの)をとり、各測定値をプロットして、そのグラフを直線近似する。その直線の傾きが $\sigma_{11} - \sigma_{22}$ となる。

[0037]

$\sigma_{11} + \sigma_{22}$ の値と $\sigma_{11} - \sigma_{22}$ の値が得られたので、これらから σ_{11} と σ_{22} を計算できる。これで、座標軸 P 1 方向の応力 σ_{11} と、座標軸 P 2 方向の応力 σ_{22} が求まった。

[0038]

次に、式(29)からは、横軸にVを、縦軸にF₃(すなわち、 $\phi = 45^\circ$)のときの歪から上述のF₁を引いたもの)をとり、各測定値をプロットして、そのグラフを直線近似する。その直線の傾きが $2\sigma_{12}$ となる。

【0039】

次に、実際の測定試料を想定して、応力測定の具体的な手順を説明する。測定試料としては、ラウエ対称が4/mmmに属する正方晶系の多結晶体試料として、P_bTiO₃を想定する。その格子定数は、a = 0.3902 nm, b = 0.4156 nmである。空間群は99(P4mm)である。弾性コンプライアンス定数（単位は1/TPa）は、S₁₁ = 7.12, S₁₂ = -2.1, S₃₃ = 32.5, S₄₄ = 12.2, S₆₆ = 7.9である。このような弾性コンプライアンス定数の数値は、既知のもの（各種の物質の物性値に関する書籍や文献等に記載されている）を使うことができる。

【0040】

P_bTiO₃について、回折線が測定できるミラー指数(h k l)としては、図17に示すようなものがある。ミラー指数(h k l)で表される結晶面の法線方向は、図18に示すように、試料表面の法線方向（すなわち座標軸P3の方向）から角度φだけ傾斜した方向である。各ミラー指数についてのφの値は図17に示した通りである。また、各ミラー指数についてのβの値と、無歪状態での結晶面間隔d₀と、それに対応するブレッゲ角θ₀も、図17に示した通りである。なお、ブレッゲ角θ₀は、CuKα線（波長λ = 0.154056 nm）を使用するものとして、d₀から計算したものである。

【0041】

まず、X線光学系を図3のφ = 0°の位置に設定する。すなわち、実験室座標系のL3・L1平面（座標軸L3とL1とを含む平面）を試料座標系のP1・P3平面と一致させる。図18は実験室座標系のL3・L1平面を紙面に平行にした状態を示した図面である。ミラー指数(h k l)の結晶面の法線方向は座標軸L3の方向であり、座標軸P3から角度φだけ傾斜している。ミラー指数(h k l)の結晶面は座標軸L1と平行になっている。X線源12から試料10に入射したX線14はミラー指数(h k l)の結晶面で回折して、その回折X線16はX線検出器18で検出される。入射X線14と結晶面とのなす角度はθであり、回折X線16と結晶面とのなす角度もθである。

【0042】

ミラー指数(h k l)が決まれば、無歪状態のブレッゲ角θ₀が決まる（既知

である）。そこで、この θ_0 の近傍でX線源12とX線検出器18とを微小角度範囲内で調整して、回折X線の強度が最大になるような回折角 θ を見つけることができ、それを測定値とする。この測定値 θ とプラグ角 θ_0 との差から歪 ε を計算できる。このようにして、複数のミラー指数(h k l)について、すなわち複数の ϕ について、歪 ε ($\phi = 0^\circ$) が求まることになる。なお、上述のX線複数の ϕ について、歪 ε ($\phi = 0^\circ$) が求まることになる。なお、上述のX線検出器18として、1次元または2次元の位置感応型X線検出器を用いれば、その分だけ、X線検出器18の調整(走査)は不要になる。

【0043】

次に、X線光学系を $\phi = 45^\circ$ の位置に設定して、同様の測定を行い、各 ϕ に対する歪 ε ($\phi = 45^\circ$) を求めることができる。さらに、X線光学系を $\phi = 90^\circ$ の位置に設定して、同様の測定を行い、各 ϕ に対する歪 ε ($\phi = 90^\circ$) を求めることができる。

【0044】

以上のようにして、 $\phi = 0^\circ$, 45° , 90° について、各 ϕ に対応する歪 ε が求まつたので、図14の式(27)～(30)に基づいて、 $\sin^2\phi$ やVと、F1, F2, F3の値とをグラフ上にプロットして、直線近似の傾きを求め、その傾きから σ_{11} , σ_{22} , σ_{12} を計算することができる。計算に使う β の値は図17に示す値であり、弾性コンプライアンス定数 S_{11} , S_{12} , S_{13} , S_{66} の数値は既に示した通りである。

【0045】

以上が、平面応力状態を仮定した場合の応力測定法の具体的手順であるが、等2軸応力状態を仮定した場合の応力測定法の具体的手順はもっと簡単であり、次のようにになる。

【0046】

数式としては図9の式(19)を使えば足りる。求める応力も1種類、すなわち $\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma$ である。まず、座標軸P3を含む任意の平面内に(等2軸応力状態であるからどこでも構わない)X線光学系を設定して、回折線を検出可能な複数の ϕ についてX線回折測定を実施して、各回折角 θ を測定する。それらの回折角 θ と無歪状態の回折角 θ_0 (既知)とから、各 ϕ について、歪 ε を計算する。

この歪 ε が ε_{33}^L となる。そして、横軸に $\sin^2 \phi$ を、縦軸に ε_{33}^L をプロットして、そのグラフを直線近似する（例えば最小二乗法により回帰直線を求める）。その直線の傾きと弾性コンプライアンス定数 S_{11} , S_{12} , S_{13} とから、 σ の値が得られる。

【図 4】

【発明の効果】

この発明の応力測定法によれば、正方晶系の多結晶体の c 軸配向試料について、従来の $\sin^2 \phi$ 法よりも精密な応力測定が可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

正方晶系の多結晶体の c 軸配向試料を説明する斜視図である。

【図 2】

X 線回折による応力測定の原理を示す式 (1) ~ (4) である。

【図 3】

応力測定の計算方法を説明するために使用する三つの座標系を示す斜視図である。

【図 4】

三つの座標系の間の変換行列 π , ω , γ を説明する図である。

【図 5】

三つの座標系における弾性コンプライアンス定数 S , 応力 σ , 歪 ε の記号表記である。

【図 6】

弾性コンプライアンス定数のテンソル表記定数と、 6×6 の行列のマトリックス表記との関係を示したものである。

【図 7】

応力計算に用いる式 (5) ~ (14) である。

【図 8】

2 種類の正方晶系の弾性コンプライアンス定数のマトリックス表記である。

【図 9】

応力計算に用いる式(17)～(20)である。

【図10】

応力計算に用いる式(21)と(22)である。

【図11】

応力計算に用いる式(23)である。

【図12】

応力計算に用いる式(24)と(25)である。

【図13】

応力計算に用いる式(26)である。

【図14】

応力計算に用いる式(27)～(30)である。

【図15】

ラウエ対称4/mmmの対称性を示す図である。

【図16】

8個の等価な結晶座標系の角度の一覧表である。

【図17】

PbTiO₃の各ミラー指数(h k l)に対するψ, β, d₀, θ₀の数値を示す一覧表である。

【図18】

X線光学系を示す説明図である。

【符号の説明】

10 試料

12 X線源

14 入射X線

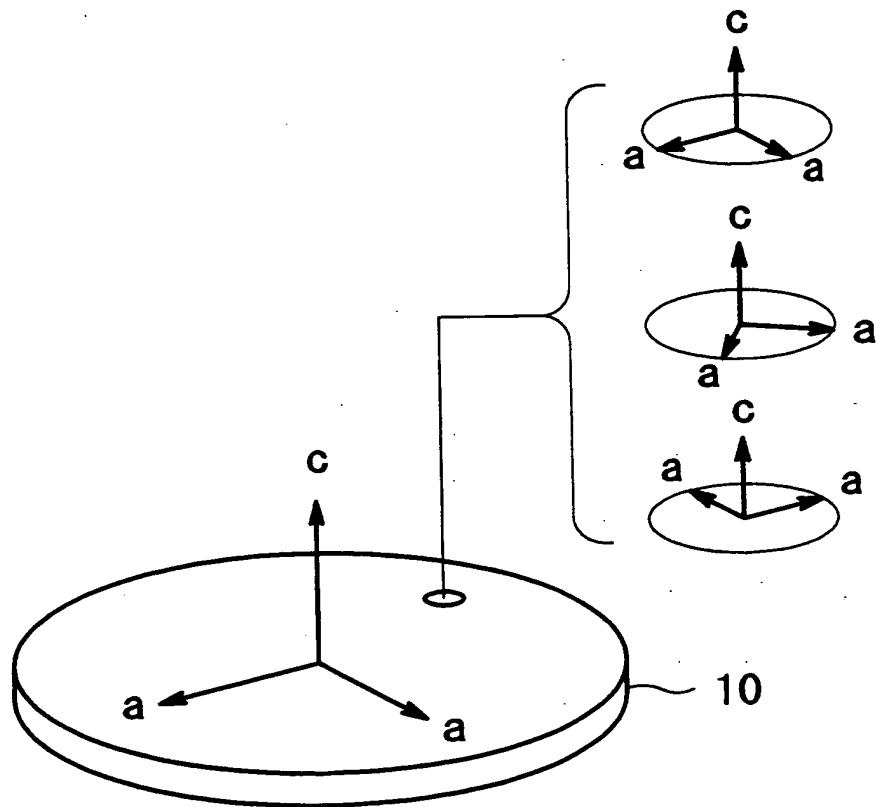
16 回折X線

18 X線検出器

【書類名】

図面

【図1】



【図2】

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad \cdots (1)$$

 λ : X線の波長

d: 結晶面間隔

 θ : ブラッグの回折角

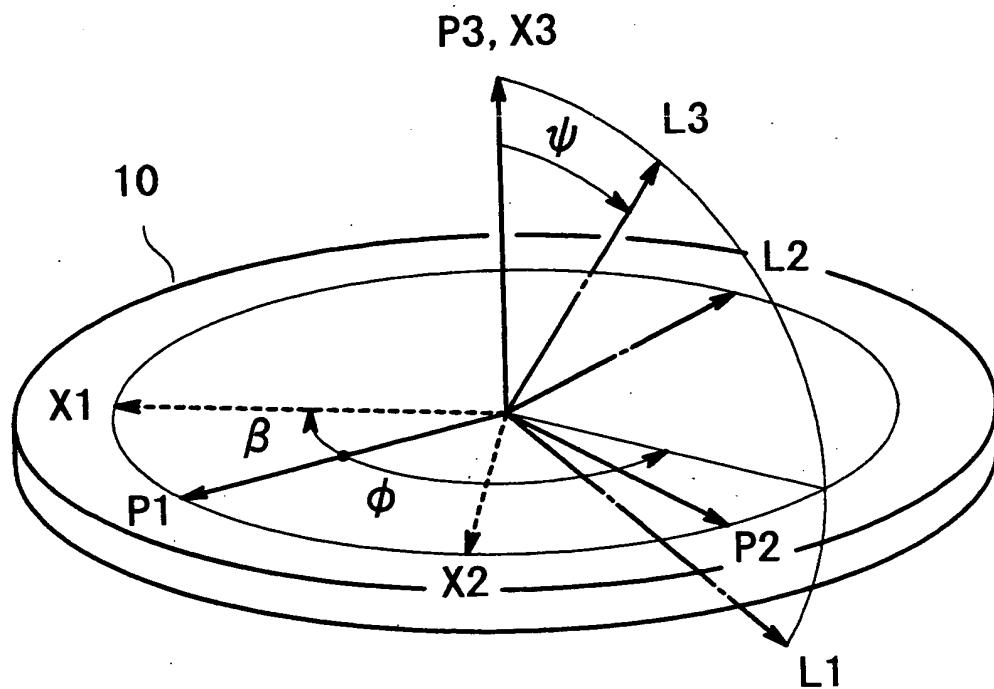
$$\frac{\partial d}{d} = - \cot \theta \partial \theta \quad \cdots (2)$$

$$\varepsilon = \frac{d - d_0}{d_0} \quad \cdots (3)$$

 ε : 歪 d_0 : 無歪状態の結晶面間隔

$$\varepsilon = - \cot \theta_0 (\theta - \theta_0) \quad \cdots (4)$$

【図3】

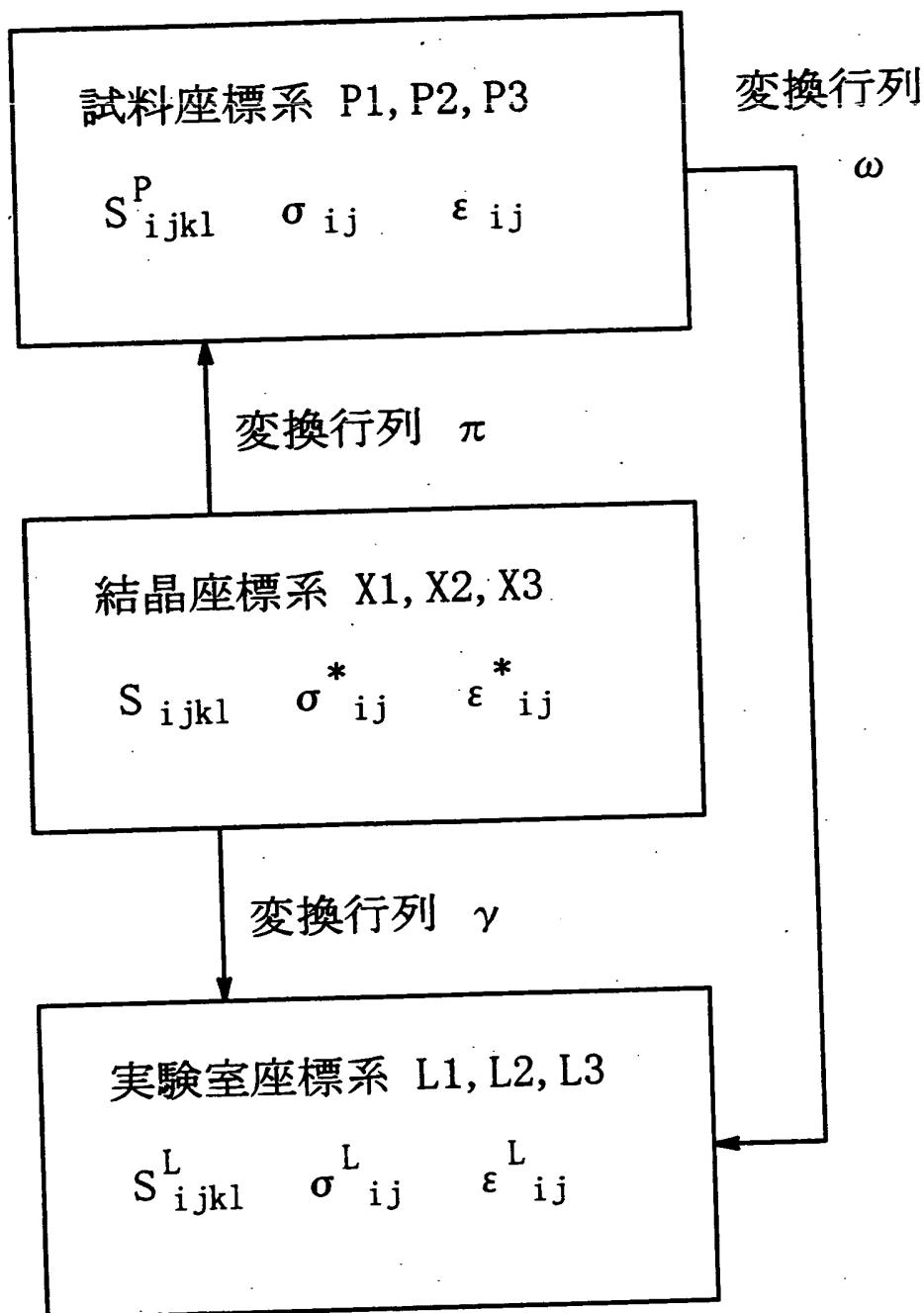


P:試料座標系

X:結晶座標系

L:実験室座標系

【図4】



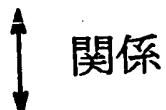
【図5】

	S	σ	ϵ
結晶座標系	S_{ijkl}	σ_{ij}^*	ϵ_{ij}^*
試料座標系	S_{ijkl}^P	σ_{ij}	ϵ_{ij}
実験室座標系	S_{ijkl}^L	σ_{ij}^L	ϵ_{ij}^L

S:弾性コンプライアンス定数

 σ :応力 ϵ :歪み

【図6】

弾性定数のテンソル表記 S_{ijkl} ($i, j, k, l = 1, 2, 3$)

6×6の行列のマトリックス表記

 S_{pq} ($p, q = 1, 2, 3, 4, 5, 6$)

ij	11	22	33	23	32	13	31	12	21
$k\bar{l}$									
p	1	2	3	4	4	5	5	6	6
q									

	$p = 1, 2, 3$	$p = 4, 5, 6$
$q = 1, 2, 3$	$S_{ijkl} = S_{pq}$	$S_{ijkl} = \frac{1}{2} S_{pq}$
$q = 4, 5, 6$	$S_{ijkl} = \frac{1}{2} S_{pq}$	$S_{ijkl} = \frac{1}{4} S_{pq}$

【図7】

$$\pi = R3(-\beta) \quad \dots (5)$$

$$\omega = R2(-\psi) R3(-\phi) \quad \dots (6)$$

$$\gamma = \omega \pi \quad \dots (7)$$

$$R1(\delta) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \delta & -\sin \delta \\ 0 & \sin \delta & \cos \delta \end{pmatrix} \quad \dots (8)$$

$$R2(\delta) = \begin{pmatrix} \cos \delta & 0 & \sin \delta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \delta & 0 & \cos \delta \end{pmatrix} \quad \dots (9)$$

$$R3(\delta) = \begin{pmatrix} \cos \delta & -\sin \delta & 0 \\ \sin \delta & \cos \delta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \dots (10)$$

$$\varepsilon_{33}^L = \gamma_{3i} \gamma_{3j} \varepsilon_{ij}^* \quad \dots (11)$$

$$\varepsilon_{ij}^* = S_{ijkl} \sigma_{kl}^* \quad \dots (12)$$

$$\sigma_{kl}^* = \pi_{pk} \pi_{ql} \sigma_{pq} \quad \dots (13)$$

$$\varepsilon_{33}^L = \gamma_{3i} \gamma_{3j} S_{ijkl} \pi_{pk} \pi_{ql} \sigma_{pq} \quad \dots (14)$$

【図8】

ラウエ対称 4/mmm の正方晶系

$$S = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{13} & 0 & 0 & 0 \\ S_{13} & S_{13} & S_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{66} \end{bmatrix} \dots (15)$$

ラウエ対称 4/m の正方晶系

$$S = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & 0 & 0 & S_{16} \\ S_{12} & S_{11} & S_{13} & 0 & 0 & -S_{16} \\ S_{13} & S_{13} & S_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 \\ S_{16} & -S_{16} & 0 & 0 & 0 & S_{66} \end{bmatrix} \dots (16)$$

【図9】

$$\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma \quad \cdots (17)$$

$$\sigma_{12} = \sigma_{13} = \sigma_{23} = \sigma_{33} = 0 \quad \cdots (18)$$

$$\varepsilon_{33}^L = (S_{11} + S_{12} - 2S_{13}) \sigma \sin^2 \psi + 2S_{13} \sigma \quad \cdots (19)$$

$$\sigma_{13} = \sigma_{23} = \sigma_{33} = 0 \quad \cdots (20)$$

【図10】

 $\phi = 0^\circ$ のとき

$$\begin{aligned} \varepsilon_{33}^L(0^\circ) &= \frac{1}{8} \{ (6S_{11} + 2S_{12} - 8S_{13} + S_{66}) \sigma_{11} + (2S_{11} + 6S_{12} \\ &\quad - 8S_{13} - S_{66}) \sigma_{22} + (2S_{11} - 2S_{12} - S_{66}) (\sigma_{11} - \sigma_{22}) \cos 4\beta \\ &\quad - 2(S_{11} - 2S_{12} - S_{66}) \sigma_{12} \sin 4\beta \} \sin^2 \psi \\ &\quad + S_{13} (\sigma_{11} + \sigma_{22}) \end{aligned} \quad \dots (21)$$

 $\phi = 90^\circ$ のとき

$$\begin{aligned} \varepsilon_{33}^L(90^\circ) &= \frac{1}{8} \{ (2S_{11} + 6S_{12} - 8S_{13} - S_{66}) \sigma_{11} + (6S_{11} + 2S_{12} \\ &\quad - 8S_{13} + S_{66}) \sigma_{22} - (2S_{11} - 2S_{12} - S_{66}) (\sigma_{11} - \sigma_{22}) \cos 4\beta \\ &\quad + 2(S_{11} - 2S_{12} - S_{66}) \sigma_{12} \sin 4\beta \} \sin^2 \psi \\ &\quad + S_{13} (\sigma_{11} + \sigma_{22}) \end{aligned} \quad \dots (22)$$

【図11】

 $\phi = 45^\circ$ のとき

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_{33}^L(45^\circ) &= S_{13} (\sigma_{11} + \sigma_{22}) + \frac{1}{8} \{ 4(S_{11} + S_{12} - 2S_{13}) \\
 &\quad (\sigma_{11} + \sigma_{22}) + 2(2S_{11} - 2S_{12} + S_{66}) \sigma_{12} \cos 4\beta \\
 &\quad + 2(S_{11} - 2S_{12} + S_{66}) (\sigma_{11} - \sigma_{22}) \sin 4\beta \} \sin^2 \psi \quad \dots (23)
 \end{aligned}$$

【図12】

$$\frac{L}{\varepsilon_{33}(0^\circ)} = \frac{1}{8} \left\{ (6S_{11} + 2S_{12} - 8S_{13} + S_{66}) \sigma_{11} + (2S_{11} + 6S_{12} - 8S_{13} - S_{66}) \sigma_{22} + (2S_{11} - 2S_{12} - S_{66}) (\sigma_{11} - \sigma_{22}) \cos 4\beta \right\}$$

$$\sin^2 \psi + S_{13} (\sigma_{11} + \sigma_{22}) \quad \dots (24)$$

$$\frac{L}{\varepsilon_{33}(90^\circ)} = \frac{1}{8} \left\{ (2S_{11} + 6S_{12} - 8S_{13} - S_{66}) \sigma_{11} + (6S_{11} + 2S_{12} - 8S_{13} + S_{66}) \sigma_{22} - (2S_{11} - 2S_{12} - S_{66}) (\sigma_{11} - \sigma_{22}) \cos 4\beta \right\}$$

$$\sin^2 \psi + S_{13} (\sigma_{11} + \sigma_{22}) \quad \dots (25)$$

【図13】

$$\begin{aligned}
 \phi = 45^\circ \text{ のとき} \\
 \frac{L}{\varepsilon_{33}(45^\circ)} &= S_{13} (\sigma_{11} + \sigma_{22}) + \frac{1}{8} \{ 4(S_{11} + S_{12} - 2S_{13}) \\
 &(\sigma_{11} + \sigma_{22}) + 2(2S_{11} - 2S_{12} + S_{66}) \sigma_{12} \\
 &+ 2(2S_{11} - 2S_{12} - S_{66}) \sigma_{12} \cos 4\beta \} \sin^2 \psi
 \end{aligned} \dots (26)$$

【図14】

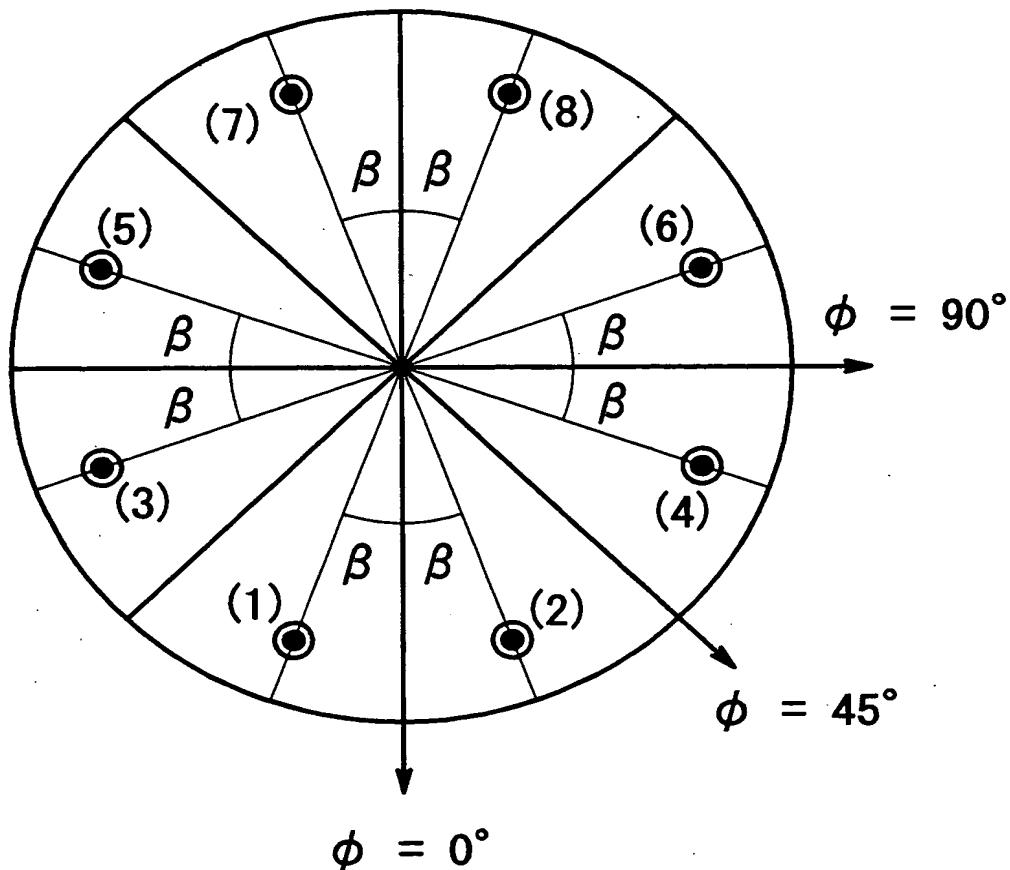
$$\begin{aligned}
 F1 &= \left(\frac{\epsilon_{33}(0^\circ)}{\epsilon_{33}(90^\circ)} + \frac{\epsilon_{33}(90^\circ)}{\epsilon_{33}(0^\circ)} \right) / 2 \\
 &= \frac{1}{2} (S_{11} + S_{12} - 2S_{13}) (\sigma_{11} + \sigma_{22}) \sin^2 \psi + S_{13} (\sigma_{11} + \sigma_{22}) \\
 &\quad \dots (27)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 F2 &= \left(\frac{\epsilon_{33}(0^\circ)}{\epsilon_{33}(90^\circ)} - \frac{\epsilon_{33}(90^\circ)}{\epsilon_{33}(0^\circ)} \right) / 2 \\
 &= (\sigma_{11} - \sigma_{22}) V \\
 &\quad \dots (28)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 F3 &= \frac{\epsilon_{33}(45^\circ)}{\epsilon_{33}(0^\circ)} - F1 \\
 &= 2 \sigma_{12} V \\
 &\quad \dots (29)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 V &= \frac{1}{8} \{ 2S_{11} - 2S_{12} + S_{66} + (2S_{11} - 2S_{12} - S_{66}) \cos 4\beta \} \sin^2 \psi \\
 &\quad \dots (30)
 \end{aligned}$$

【図15】

ラウ工対称が $4/mmm$ 

【図16】

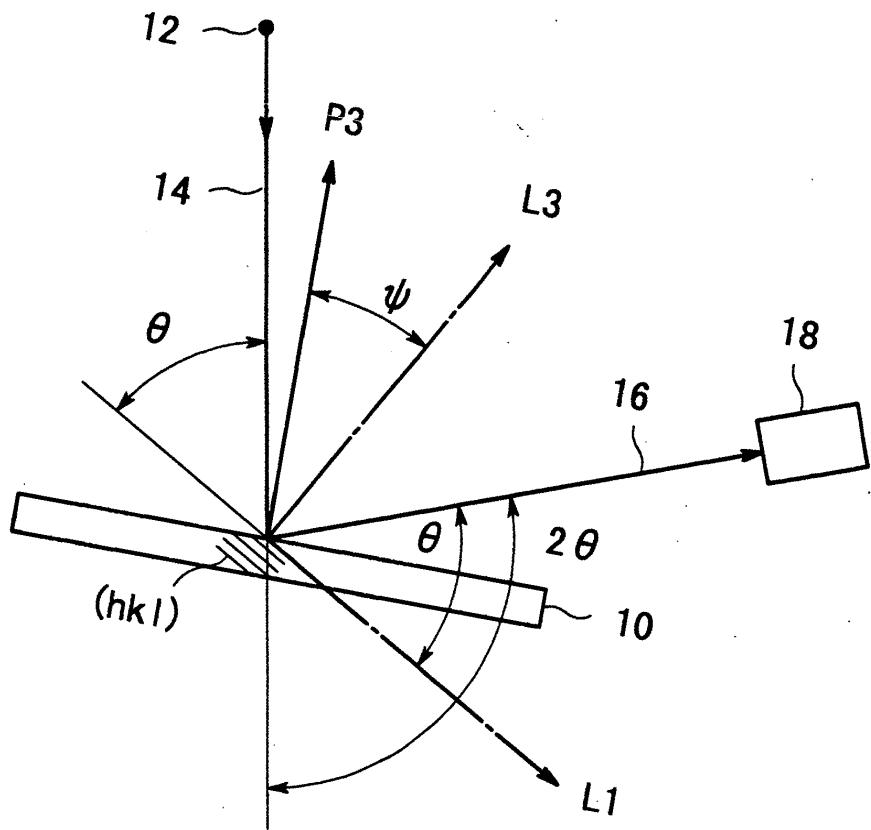
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
$\phi=0^\circ$	β	$-\beta$	$-\beta + \frac{\pi}{2}$	$\beta - \frac{\pi}{2}$	$\beta + \frac{\pi}{2}$	$-\beta - \frac{\pi}{2}$	$-\beta + \pi$	$\beta - \pi$
$\phi=45^\circ$	$\beta - \frac{\pi}{4}$	$-\beta - \frac{\pi}{4}$	$-\beta + \frac{\pi}{4}$	$\beta - \frac{3\pi}{4}$	$\beta + \frac{\pi}{4}$	$-\beta - \frac{3\pi}{4}$	$-\beta + \frac{3\pi}{4}$	$\beta - \frac{5\pi}{4}$
$\phi=90^\circ$	$\beta - \frac{\pi}{2}$	$-\beta - \frac{\pi}{2}$	$-\beta$	$\beta - \pi$	β	$-\beta - \pi$	$-\beta + \frac{\pi}{2}$	$\beta - \frac{3\pi}{2}$

【図17】

hkl	ψ (°)	β (°)	d_0 (nm)	θ_0 (°)
002	0.00	0.00	0.2078	21.76
011	46.81	0.00	0.2845	15.71
112	36.98	45.00	0.1668	27.50
022	46.81	0.00	0.1422	32.79
211	67.22	26.57	0.5151	28.60
111	56.42	45.00	0.2299	19.58
013	19.55	0.00	0.1305	36.16
222	56.42	45.00	0.1149	42.08
301	72.62	0.00	0.1241	38.36

特2002-255766

【図18】



18

出証特2003-3050154

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 正方晶系の多結晶体のc軸配向試料について、従来の $\sin^2 \phi$ 法よりも精密な応力測定法を提供する。

【解決手段】 まず、X線光学系を $\phi = 0^\circ$ の位置に設定する。X線源12から試料10に入射したX線14はミラー指数(h k l)の結晶面(その法線方向は角度 ψ の方向)で回折して、その回折X線16はX線検出器18で検出される。ミラー指数が決まれば、無歪状態のブリッジ角 θ_0 が決まる。この θ_0 の近傍で、歪がある状態の回折角 θ を測定する。この測定値 θ とブリッジ角 θ_0 との差から歪 ε を計算できる。複数の ψ について歪 ε を求める。次に、 $\phi = 45^\circ$ と 90° についても、同様に、各 ψ について歪 ε を求める。平面応力状態を仮定すると、ラウエ対称が4/mmmに属する正方晶系については、特定の応力計算式を求めることができ、この応力計算式に基づいて、上述の測定結果をグラフ上にプロットすると、その直線の傾きから応力を求めることができる。

【選択図】 図18

出願人履歴情報

識別番号 [000250339]

1. 変更年月日 1994年 4月 8日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都昭島市松原町3丁目9番12号
氏 名 理学電機株式会社